

**強誘電体メモリー用 Bi 層状酸化物の誘電特性と
MEM による電荷密度の考察**
**Investigation on dielectric property and electron density of Bi-layered oxide
for FeRAM by MEM analysis**

井手本 康^a, 北村尚斗^a, 関澤央輝^a, 飯山昂^a, 伊藤孝憲^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Oki Sekizawa^a, Takashi Iiyama^a, Takanori Itoh^b

^a東京理科大学 理工学部, ^bAGC セイミケミカル(株)FC 事業推進部

^aFaculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

^bFC Div. AGC SEIMICEMICAL CO., LTD.

強誘電体メモリーへの応用が期待されている $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{3-y}\text{Mo}_y\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) およびこれらに $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ を添加した試料について、放射光 X 線回折パターンを測定し、リートベルト法による結晶構造解析を行った。組成によらず単斜晶(空間群; $B11n$)の単一相として解析することで、 R 値、 S 値とも低い値となり、比較的よく精密化できた。これらの結果をもとに MEM 解析を行い、各原子間の結合性について検討した。その結果、Ti サイトへの Mo 置換および $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加により、ペロブスカイト層の Ti-O6 八面体において共有結合性が増加する傾向が見られた。このような共有結合性の増加が、Mo 置換や $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加によって分極が残留しやすくなる一因であると考えられる。

キーワード： 強誘電体メモリー、XRD、リートベルト、MEM

背景と研究目的：

次世代型メモリーデバイスとして、大容量、高速、低消費電力、不揮発性を同時に実現する強誘電体メモリー(FeRAM)が注目されている。Bi 層状酸化物は残留分極が大きく、抗電界が小さいことから、FeRAM への応用が期待されており、特に $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Ln : 希土類)を母体とする物質が盛んに研究されている[1]。これらの物質では、結晶構造の高い異方性やペロブスカイト層の Ti-O₆ 八面体の歪みが強誘電特性と密接に関係しているため[2]、結晶構造の解明は同分野における最重要課題の一つである。しかし、その結晶構造が極めて複雑であるため、現在のところ系統的な構造解析はなされていない。また、多くの理論計算から示唆されているように、結晶構造の歪みは原子間の結合性の影響を強く受けるため、電子密度分布による結合性の評価も重要となる[3]。そこで本研究では、放射光 X 線回折実験により Bi 層状酸化物 $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{3-y}\text{Mo}_y\text{O}_{12}$ の結晶構造と電子密度分布を検討し、これらと強誘電特性との相関関係を明らかにすることを目的とした。

実験：

$\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{3-y}\text{Mo}_y\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) を各酸化物あるいは炭酸塩を出発物質とする固相法により合成した。また、得られた $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{3-y}\text{Mo}_y\text{O}_{12}$ に $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ を所定量混合した後、大気中で焼成することにより、 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加 $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{3-y}\text{Mo}_y\text{O}_{12}$ を作製した。強誘電特性の評価は強誘電テスターおよび LCR メーターにより行った。これらのサンプルを粉砕した後、リンデマンガラス製内径 0.3mm ϕ のキャピラリーに詰め、放射光 X 線回折測定を行った。測定は大型デバイシェラーカメラを有する BL19B2 (SPring-8) を用いて行った。この際、波長は 0.5Å とした。リートベルト解析には RIETAN-FP[4]、MEM 解析には PRIMA[5]、3 次元可視化には VESTA[6] を用いた。

結果および考察：

得られた試料について強誘電特性を検討した結果、 $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) の Ti サイトに Mo を置換することにより残留分極が増加することが明らかとなった。また $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加によっても同様な強誘電特性の改善が見られた。

これらの強誘電特性の変化を結晶構造の観点から検討するため、放射光 X 線回折測定を行った。Fig. 1 に一例として $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{2.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_{12}$ の放射光 X 線回折パターンを示す。全ての試料を空間群 $B11n$ としてリートベルト解析を行った結果、 R 値、 S 値とも低い値となった。

これらのリートベルト解析結果を用いて MEM 解析を行った。Fig.2 に 5mol% $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{2.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_{12}$ 、5mol% $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{2.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_{12}$ の電子密度分布を示す。その結果、ペロブスカイト層の Ti サイトに Mo が置換することで Ti(Mo)-O6 八面体の ab 面内での共有結合性の増加が見られた。一方、 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ の添加では c 軸方向の Ti-O 結合の共有結合性が増加する傾向にあった。また、Bi サイトを Nd で置換した試料においても $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加により同様の結合性の変化が見られた。このようなペロブスカイト層における共有結合性の増加が、Mo 置換や $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加によって残留分極が増加する一因であると考えられる。

今後の課題：

今回の解析では空間群を $B11n$ として解析したが、既報の他の空間群の検討(例えば、 $B1a1$)や MPF (MEM-based pattern fitting) 解析を行うことで、より精度の高い構造解析を試みる。

参考文献：

- [1] B. H. Park et al., *Nature*, 401 (1999) 682.
- [2] Y. Idemoto et al., *Solid State Commun.*, 128 (2003) 255.
- [3] R.E. Cohen et al., *Nature*, 358 (1992) 136.
- [4] F. Izumi et al., *Solid State Phenom.*, 130 (2007) 15.
- [5] F. Izumi et al. *Mater. Sci. Forum.*, 378-381 (2001) 59.
- [6] K. Momma et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 41 (2008) 653.

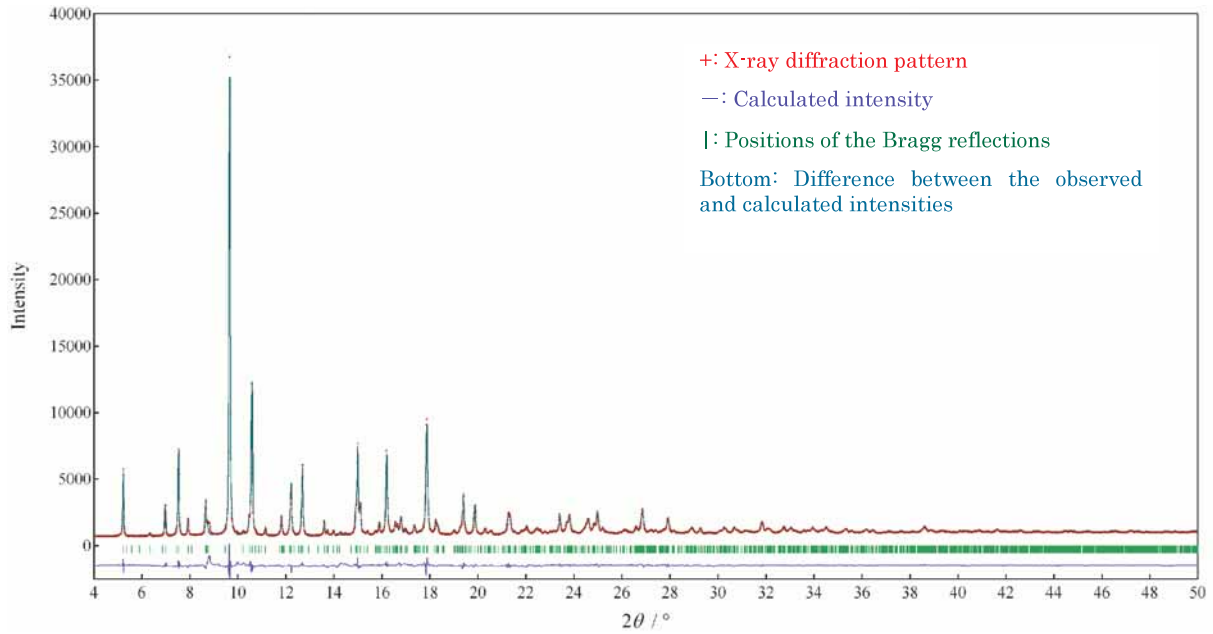


Fig. 1 Rietveld refinement pattern of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{2.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_{12}$ (S. G.; *B11n*)

R -factors: $R_{\text{wp}}=4.13\%$, $R_{\text{p}}=2.51\%$, $R_{\text{e}}=2.87\%$, $S=1.44$

Lattice constants: $a=0.54302(1)$ nm, $b=0.54198(1)$ nm, $c=3.29104(4)$ nm, $\beta=89.9832^\circ$

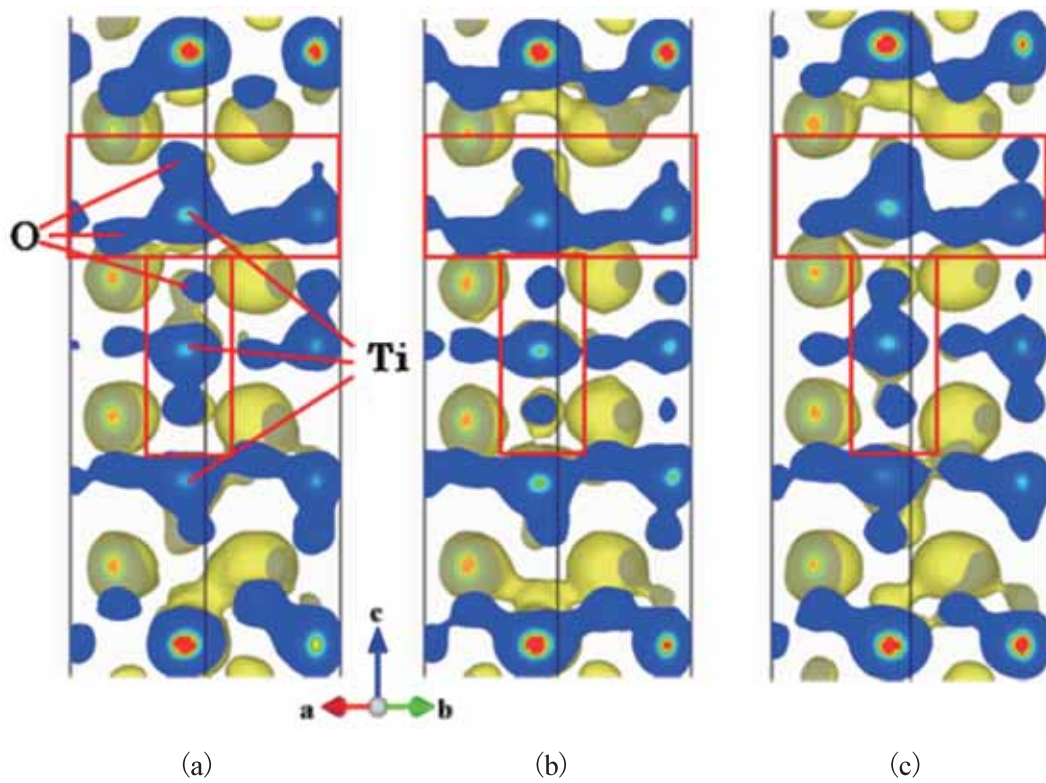


Fig. 2 Electron density distributions of (a) 5mol% $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -doped $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, (b) $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{2.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_{12}$ and (c) 5mol% $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -doped $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{2.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_{12}$ at room temperature.